
Detergents and cleaning preparations containing selected builder systems

This invention relates to a new proposal for the production of builder systems for use in surfactant-containing detergent and/or cleaning mixtures which may be made up as preferably phosphate-free mixtures of the type in question. More particularly, the invention seeks to achieve a further improvement in the so-called co-builder components in builder systems which contain fine-particle components insoluble under in-use conditions, more particularly corresponding mineral components, as their main builder in conjunction with at least one partly soluble co-builder, the co-builder normally being present in comparatively small quantities.

Fine-particle zeolite, more particularly zeolite NaA, is used as a phosphate substitute in modern detergents and cleaning preparations, being capable of binding the salts responsible for water hardness, above all calcium and/or magnesium ions, in the washing water and soil. However, so-called co-builders or co-builder systems also have to be used to a considerable extent, particularly in laundry detergents, above all to counteract unwanted incrustation. Polymeric polycarboxylates, more particularly copolymers based on acrylic acid and maleic acid, in conjunction with soda are widely used for this purpose together with zeolite NaA. Complexing agents, such as salts of nitrilotriacetic acid (NTA) and phosphonic acid derivatives (HEDP), are additionally used. Co-builder combinations such as these in detergents and cleaning preparations of the type in question counteract the precipitation of poorly soluble calcium salts and the resulting incrustation and discoloration of fabrics. Another desirable result is inter alia the

greater whiteness of fabrics which can be achieved with builder combinations such as these.

In recent years, numerous proposals have been put forward with a view to at least partly replacing builder systems of the type described above by other components. These proposals have been prompted inter alia by the possibility of unwanted secondary effects after the use of washing and cleaning solutions have been drained off into the wastewater system.

For example, crystalline layer-form sodium silicates have been described as substitutes or rather as partial substitutes for phosphates and zeolites. Thus, European patent application EP 164 514 describes a phosphate-free builder combination which mainly contains crystalline layer silicates with the selected structural formula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, where M is sodium or hydrogen, x is a number of 1.9 to 4 and y is a number of 0 to 20, x preferably having a value of 2, 3 or 4. These layer silicates may be used as water softeners both separately and in detergents and cleaning preparations together with other builders or co-builders, such as phosphates, zeolite, other silicates, phosphonates and polycarboxylates. Reference is also made in this regard to the articles by F.J. Dany et al. "Kristallines Schichtsilikat - ein neuer Builder (Crystalline Layer Silicate - A New Builder)", Seifen-Öle-Fette-Wachse 20/1990, 805 to 808 and by K.-H. Bergk et al. "Herstellung und Verwendung von Magadiit als Phosphatsubstitut in Waschmitteln (Production and Use of Magadiite as a Phosphate Substitute in Detergents)", Seifen-Öle-Fette-Wachse 15/1987, 555 to 561 and the literature cited therein.

DE-OS 25 56 009 describes laundry detergents containing 12 to 25% by weight of zeolite, more particularly zeolite 4A, 5 to 20% by weight of a sodium silicate and a peroxy bleaching agent. According to this literature

reference, unwanted deposits of the water-insoluble zeolite particles on the washing are said to be prevented by the use of 0.3 to 3% by weight of a polymer from the group consisting of carboxymethyl cellulose, lower alkyl
5 cellulose, hydroxy lower alkyl cellulose, polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate and/or polyvinyl pyrrolidone.

European patent application EP 010 247 describes laundry detergents containing surfactants in typical quantities, zeolite, alkali metal silicate and optionally
10 a peroxy bleaching agent. The addition of water-soluble organic complexing agents from the group of substituted alkane diphosphonic acids and alkane triphosphonic acids, which are present in the form of their alkali metal and/or alkaline earth metal salts, is said to give a
15 detergent which not only has a good primary washing effect, it also reduces fiber incrustation. Increased bleaching stability is achieved at the same time. The detergent contains 20 to 65% by weight of the fine-particle zeolite described in DE-PS 24 12 837 and 1 to 7%
20 by weight of solid, powder-form sodium silicate with the molar composition $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:2$ to $1:2.2$. Water-soluble organic complexing builders and other detergents may also be used.

In addition, corresponding combinations of mineral
25 fine-particle main builder components insoluble under in-use conditions in combination with soluble co-builders, more particularly on the basis of polycarboxylates and derivatives thereof, are described, for example, in European patent applications EP 240 356, EP 337 217, EP
30 337 219 and EP 405 122.

Applicants' earlier German patent application P 41
06 880 relates to detergents, more particularly laundry detergents, containing surfactants, zeolite and alkali metal silicate and optionally a peroxy bleaching agent.
35 By selecting a certain fine-particle hydrated zeolite

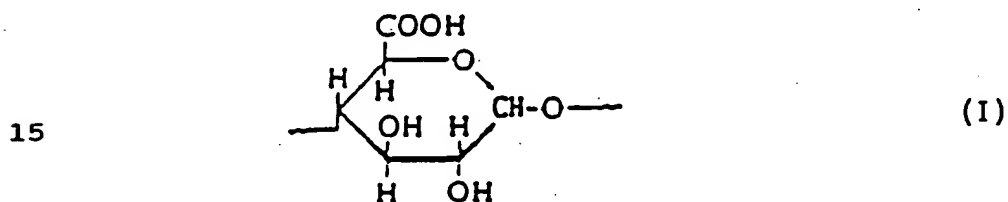
with an average particle size of 1 to 5 μm in combination with limited quantities of a solid selected alkali metal silicate, it is said to be possible to keep the detergent free from water-soluble organic complexing agents from the group of substituted phosphonates, free from polymeric polycarboxylates and free from alkali metal carbonates. Despite this, satisfactory washing results are obtained, even in regard to secondary effects, i.e. in regard to the particular percentage ash and incrustation contents.

The problem addressed by the teaching of the present invention was to resort to detergent and cleaning formulations of the type mentioned at the beginning in which combinations of fine-particle, insoluble, mineral main builder components with incrustation-preventing co-builders are used to replace the previously typical phosphate-based builder system. More particularly, the invention sought to provide co-builders which, on the one hand, would be highly effective in use, but which on the other hand could be regarded as comparatively unproblematical mixture components in the wastewater on completion of the washing and cleaning process. The invention sought to solve this problem above all with co-builder components based on derivatized natural substances which would be accessible to natural degradation processes and which would not initiate any unwanted secondary effects, for example the remobilization of heavy metals.

The solution provided by the invention is based on the surprising observation that selected polyglucosan derivatives, more particularly corresponding starch-based derivatives, can be highly effective co-builder components as defined above and, at the same time, can be inexpensively obtained by a simple process.

Accordingly, the present invention relates to surfactant-containing detergents and/or cleaning prepara-

tions, more particularly laundry detergents, containing fine-particle builder components insoluble under in-use conditions together with a small quantity of at least partly soluble co-builders, if desired in conjunction with bleaching agents and other typical constituents of detergents and cleaning preparations. The invention is characterized in that the detergents and/or cleaning preparations contain as co-builders selected oxidation products of polyglucosans of which, on a statistical average, at least 15 mole-% consist of oxidized anhydro-glucose units corresponding to formula I:



i.e. glucuronic acid units linked by 1,4-glycoside bonds, and which have average molecular weights of at most about 15,000 and/or soluble salts thereof. Preferred salts are the alkali metal salts, more particularly the corresponding sodium salts.

More particularly, the present invention relates to the use of the above co-builders based on oxidation products of polyglucosans for reducing incrustation in the washing of fabrics with phosphate-free laundry detergents based on fine-particle insoluble and, in particular, mineral main builder components. The most important fine-particle insoluble main builders according to the invention for combination with the above-defined co-builders based on polyglucosans at least partly derivatized in the 6-position is the sodium zeolite NaA described, for example, in German patent DE 24 12 837, for example in connection with laundry detergents.

The teaching according to the invention is based on

the discovery that polyglucosans can be converted into highly effective co-builder components as defined above by selective, but comparatively simple derivatization. Corresponding starch-based compounds play a particularly important role in this regard. However, the invention is by no means limited to such compounds. Other polymer compounds based on anhydroglucose units, more particularly cellulose, can also be converted into effective co-builders in the context of the teaching according to the invention. The particular advantage of using corresponding starch-based derivatives, as is preferably the case in accordance with the invention, lies inter alia in the fact that, starting out from starch, the two key conversion stages, which are crucial to the formation of a co-builder according to the invention, can be converted into a single process step in a very simple reaction: on the one hand the sufficient reduction in the molecular weight of the starch molecule of natural origin and on the other hand the largely selective oxidation of the primary alcohol group of the anhydroglucose units to the carboxy group.

Extensive knowledge exists on the production of polysaccharide derivatives by oxidative treatment, for example of cellulose, starch and dextrans, cf. for example Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie", Thieme-Verlag, Stuttgart (1987), Vol. E 20, Makromolekulare Stoffe, chapter entitled "Polysaccharid-Derivative (Polysaccharide Derivatives)" edited by Dr. K. Engelskirchen, loc. cit., pages 2042 et seq., more particularly pages 2124 et seq. (Oxidation Products of Cellulose) and pages 2166 et seq. (Oxidized Starches) and also the book entitled "Cellulose Chemistry and its Applications" (1983), John Wiley & Sons, Chichester, GB, cf. in particular T.P. Nevill, "Oxidation of Cellulose" (Chapter 10) and the extensive literature cited therein, loc. cit.,

pag s 262 to 265.

Accordingly, the situation may generally be summarized as follows: several oxidizing agents are commonly used for the oxidation of polyglucosans, including for example (atmospheric) oxygen, hydrogen peroxide, sodium hypochlorite or bromite, periodic acid and periodates, lead(IV) acetate, nitrogen dioxide and cerium(IV) salts. These oxidizing agents react very differently with the anhydroglucose units, cf. for example the formula schemes in Houben-Weyl, loc. cit., page 2124. It is known that, where cellulose is exposed to the action of nitrogen dioxide, the oxidation of the primary alcohol group to the carboxy group is by far the predominant reaction. The oxidizing agent may be used in the form of a gas or in the form of a solution in an inert organic solvent, cf. also Houben-Weyl, loc. cit., page 2125 and the primary literature cited in this connection. Starting out from starch also, the primary alcohol group of the anhydroglucose unit can be oxidized largely selectively to the carboxy group along corresponding lines. The teaching according to the invention is based on this knowledge of the prior art.

For example, monocarboxyl starches with a freely selectable degree of conversion of the primary alcohol groups can be produced by selective oxidation of the primary alcohol groups with nitrogen dioxide at low temperatures, even in the absence of auxiliaries, for example solvents or catalysts. At the same time, the units of the starch molecule can also be reacted in a substantially quantitative and largely selective reaction.

However, for the purpose of using such derivatized natural substances in accordance with the invention as co-builders in the builder system mentioned at the beginning, a quantitative reaction such as this is not

necessary and, in one important embodiment, is not even desirable. Instead, the interplay of the following two parameters is the crucial factor: adequate conversion of the primary alcohol groups to carboxy groups and, on the other hand, regulation of the average molecular weight of the natural polyglucosan molecule to sufficiently degraded fragments. The first of these two parameters would appear to have functional significance for the interaction with the hardness salts for example, while the sufficiently limited average molecular weight of the modified polyglucosan units may be important inter alia for the adequate solubility of the co-builder under in-use conditions.

These two parameters are discussed in more detail in the following:

The preferred lower limit to the content of glucuronic acid units corresponding to formula I in the polyglucosan derivatives is at around 25 mole-% and preferably at at least about 35 mole-% to 40 mole-%. According to the invention, it can be important that no significant quantities of other secondary oxidation products should be present in the selectively oxidized polyglucosan molecule, quantities below 10 mole-% and, in particular, below 5 mole-% being of particular significance in this regard. The substantially quantitative conversion of the primary alcohol groups into carboxy groups is possible so that the upper limit to the corresponding content of glucuronic acid units is at around 95 mole-% to 98 mole-%. Corresponding oxidation products characterized by contents of selectively oxidized groups in the range from about 35 mole-% to 80 mole-% can be particularly suitable for practical application, the content of these oxidized anhydroglucose units in one important embodiment being in the range from about 40 mole-% to 60 mole-%.

The average molecular weight of the polyglucosan

derivatives ultimately present is preferably in the range from about 1,000 to 10,000 and more preferably in the range from about 1,500 to 5,000. In the derivatization of starches in accordance with the invention, it has been
5 found that, in the oxidative treatment of dry starch, which normally contains limited quantities of water, with NO_2 and the optional conversion of the oxidation products into water-soluble salts, the substantially selective oxidation in the primary alcohol groups is accompanied by
10 reduction of the molecular weight of the starch molecule to such an extent that the derivatized polyglucosans formed are particularly suitable as co-builders. Their average molecular weight is typically in the range from about 1,500 to 3,000 or 4,000. Co-builders such as these
15 are preferably produced by oxidation and hydrolysis of fine-particle native starch in a fluidized bed in a gas phase containing $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$.

The use of oxidized polysaccharide compounds for boosting the performance of detergents and/or cleaning
20 products has been known and widely investigated for decades, cf. for example Dutch patents NL 69 883 and NL 78 087. The replacement of phosphate-based builder systems, more particularly trisodium triphosphate by 6-carboxycellulose, is described in US 3,740,339 and in
25 US 3,790,561. Dutch patent application NL 70/02 500 also seeks to use oxidized polysaccharide derivatives as a builder system for boosting detergent performance, particularly in laundry detergents. However, the document in question is not concerned with derivatives selectively
30 oxidized at the C_6 atom, but instead with the substantial cleavage of the anhydroglucose units between C_2 and C_3 and seeks to make use of the oxidation products formed.

Finally, European patent application EP 425 369 which was only recently published relates to surfactant-
35 containing mixtures for laundry detergents containing a

builder system of the following three components: a conventional phosphate compound, more particularly sodium tripolyphosphate, zeolite and oxidation products of cellulose, starch or glucose syrup. A reproducible
5 description of the production of the oxidized oligosaccharide compounds described therein is not given. Accordingly, it is not clear which structure is assigned to the oxidates. The only specific disclosure relates to an oxidized glucose syrup which is said to have been
10 produced by catalytic oxidation, cf. loc. cit., page 5, 31/32. In addition, stabilization of the oligosaccharide oxidates initially formed by catalytic hydrogenation is said to be desirable, see loc. cit., page 3, 36/50. Taking specialist knowledge into account, the oligosac-
15 charide oxidates in question can only be oligosaccharide oxidates which, in terms of constitution, cannot be compared with the co-builder components defined in accordance with the invention. Irrespective of this, the teaching of the document in question stipulates the use
20 of considerable quantities of conventional phosphates whereas the teaching according to the invention, as explained at the beginning, is intended in particular to provide builder combinations for phosphate-free detergents which contain the proven fine-particle mineral
25 constituents, such as zeolite NaA, as principal components, but in which there is no need at all for the constituents hitherto typically used as co-builder components.

The teaching according to the invention of being
30 able to replace the above-defined polyglucosans selectively derivatized at the primary alcohol group as sole co-builder with no need for organic complexing agents from the group of synthetic polymeric carboxylates, substituted phosphonates and/or NTA, so that completely
35 phosphate-free detergents and cleaning products can be

obtained, does not derive from the document cited in the preceding paragraph.

5 The co-builders in the context of the definition according to the invention are typically used in the detergents and cleaning preparations in quantities of from about 0.5% by weight to 15% by weight and, mor particularly, in quantities of from about 0.5% by weight to 10% by weight, based on the total weight of the detergent or cleaning preparation. Co-builder contents
10 of 2% by weight to 7% by weight can often be useful for laundry detergents. This figure derives from the quantities in which the zeolite NaA in particular is typically used as the principal builder and which will be discussed in more detail in the following. In quantita-
15 tive terms, the co-builder is a minor component compared with the main builder component. In quantitative terms, the main builder component usually makes up at least twice and preferably at least about 3 to 4 times, based on the quantity of co-builder according to the invention.

20 In other respects, the composition of the detergents and/or cleaning preparations may be selected virtually as required within the limits of known formulations. Accordingly, the following observations are merely to be interpreted as exemplary and illustrative.

25 Detergents and cleaning products, more particularly laundry detergents, typically contain as their principal components surfactants, the builder system according to the invention, alkalizing agents, such as soluble alkali metal silicates, optionally a peroxy bleaching agent and
30 other typical ingredients of detergents and cleaning preparations, such as foam inhibitors, optical brighteners and/or redeposition inhibitors, enzymes, fabric softeners, dyes and fragrances and optionally neutral salts, solvents and water.

35 The total surfactant content of the detergents is

generally between 5 and 40% by weight and may preferably be between 5 and 30% by weight and, more preferably, between 8 and 25% by weight. Typical surfactants for detergents and cleaning products belong to the groups of anionic, nonionic and/or zwitterionic surfactants. Particularly suitable anionic surfactants are sulfonates and sulfates and also soaps of preferably natural fatty acids or fatty acid mixtures. For example, C₉₋₁₃ alkylbenzene sulfonates, olefin sulfonates, esters of α -sulfofatty acids or α -sulfofatty acid disalts are used as surfactants of the sulfonate type. Suitable surfactants of the sulfate type are the sulfuric acid monoesters of primary saturated or unsaturated alcohols of natural or synthetic origin, i.e. of C₁₂₋₁₈ fatty alcohols or C₁₀₋₂₀ oxoalcohols, and those of secondary alcohols having the same chain length. Sulfuric acid monoesters of alcohols reacted with 1 to 6 moles of ethylene oxide (EO) are also suitable. The alkylbenzene sulfonates mentioned are preferably used, the fatty alcohol sulfates mentioned being particularly preferred. Suitable nonionic surfactants are, above all, adducts of preferably 2 to 20 moles of EO with 1 mole of an aliphatic compound essentially containing 10 to 20 carbon atoms from the group of alcohols, carboxylic acids, fatty amines, carboxylic acid amides and alkanesulfonamides. In addition to water-soluble nonionic surfactants, however, water-insoluble or substantially water-insoluble polyglycol ethers containing 2 to 7 ethylene glycol ether units in the molecule are also important, particularly when they are used together with water-soluble nonionic or anionic surfactants. Alkyl polyglycosides corresponding to the general formula R-O-(G)_x, in which R is a primary linear or 2-methyl-branched aliphatic radical containing 8 to 22 and preferably 12 to 18 carbon atoms, G is a glucose unit containing 5 or 6 carbon atoms and the degree of oligomerization

x is between 1 and 10, may also be used as nonionic surfactants.

The quantity in which the fine-particle, preferably mineral main builder component, more particularly zeolites of detergent quality and/or crystalline alkali metal silicates of the type mentioned above, is used is typically in the range from about 10 to 65% by weight and preferably in the range from about 20 to 50% by weight, based on the detergent or cleaning preparation.

10 Fine-particle hydrated zeolite NaA generally has a water content of 17 to 25% by weight. However, the quantity data for zeolite apply to the anhydrous active substance. In addition to zeolites of the A type, mixtures of zeolite NaA and NaX may also be used, the
15 percentage content of zeolite NaX in mixtures such as these best being below 30%.

The alkalizing agents typically used include alkali metal silicates. Preferred alkali metal silicates are the sodium silicates, more particularly the amorphous
20 sodium silicates, with a molar ratio of Na_2O to SiO_2 of 1:2 to 1:3. Amorphous alkali metal silicates such as these are commercially available, for example, under the name of Portil®.

The alkali metal silicate content of the detergents
25 and cleaning preparations may be, for example, from about 2 to 10% by weight, based on anhydrous substance. Amorphous sodium silicate contents of from about 3 to 8% by weight, based on anhydrous substance, may be preferred. The ratio by weight of zeolite to amorphous silicate, based on anhydrous substance, may be for example
30 from about 4:1 to 10:1.

Preferred detergents and cleaning preparations, more particularly laundry detergents, contain peroxy bleaching agents and, in particular, peroxy bleaching agents in
35 combination with bleach activators. Among the compounds

which yield H_2O_2 in water which are used as bleaching agents, sodium perborate tetrahydrat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$) and sodium perborate monohydrate ($NaBO_2 \cdot H_2O_2$) are of particular significance. Other useful bleaching agents are, for example, peroxy carbonate ($Na_2CO_3 \cdot 1.5 H_2O_2$) or peracidic salts of organic acids, such as perbenzoates or salts of diperdodecanedioic acid. Suitable bleach activators for these peroxy bleaching agents are, for example, the N-acyl and O-acyl compounds which form organic peracids with H_2O_2 , preferably N,N'-tetraacylated diamines, such as N,N,N',N'-tetraacetyl ethylenediamine. The peroxy bleaching agent content of the detergents is preferably from about 10 to 30% by weight, more particularly in combination with about 1 to 5% by weight of a bleach activator.

In the preferred embodiment, the detergents and cleaning preparations according to the invention do not contain any water-soluble organic complexing agents from the group of phosphonates nor any co-builders based on synthetic polymeric polycarboxylates, for example polyacrylates, polymethacrylates, polymaleates or copolymers of acrylic acid with maleic acid or maleic anhydride. Other complexing agents, such as the salts of nitrilotriacetic acid, are also absent from the preferred detergents according to the invention. If desired, there is even no need at all to add soda.

The other ingredients of detergents and cleaning preparations mentioned above, which typically are only present in small quantities, may make up in particular as much as 40% by weight and preferably from 5 to 30% by weight. This class of minor components includes, for example, foam inhibitors, redeposition inhibitors, optical brighteners, dyes, fragrances, dye transfer inhibitors and enzymes, more particularly of the protease, lipase and/or amylase types. The enzymes may be adsorbed onto supports and/or may be encapsulated in

shell-forming substances. Suitable non-surface-active and preferred foam inhibitors are organopolysiloxanes and mixtures thereof with microfine, optionally silanized silica. Mixtures of different foam inhibitors, for
5 example mixtures of silicones and paraffins or waxes, are also suitable. The foam inhibitors are preferably fixed to a granular water-soluble or water-dispersible support.

The detergents and/or cleaning products according to the invention are preferably in the form of pourable,
10 powder-form or granular preparations which may be produced in known manner, for example by mixing, granulation and/or spray drying and, optionally, subsequent compaction. The disclosures of the relevant prior-art literature are applicable in this regard. In part at least,
15 the detergents and/or cleaning preparations or individual components or sub-combinations of several elements may be conventionally obtained in dry form by spray drying and then mixed with, in particular, temperature-sensitive components.

20 In one particular embodiment, the invention relates to detergents having apparent densities of at least 650 g/l, preferably 700 g/l to 1,200 g/l and more preferably 800 g/l to 1,000 g/l. The detergents in question may be produced by granulation, for example by wet granulation
25 and subsequent drying, more particularly fluidized bed drying. Compressed washing-active preparations, produced for example by compacting or pelleting, may of course also contain the co-builder according to the invention.

A product produced by the process according to
30 International patent application WO 91/2047 is preferred in this regard. The product in question is a detergent or detergent precursor which is produced by strand-form extrusion of a homogeneous compound, optionally containing an added plasticizing agent, through perforated dies,
35 preferably with a perforation diameter of 0.5 mm to 5 mm,

subsequent size-reduction of the extrudate by means of a cutting unit and aftertreatment in a spheronizer and which may even be used in admixture with other detergent ingredients.

- 5 One preferred embodiment of a solid, granular universal detergent according to the invention with an apparent density of 700 g/l to 1,200 g/l and, more particularly, 800 g/l to 1,000 g/l contains
- 10 15% by weight to 25% by weight of anionic surfactant,
- 1% by weight to 15% by weight of nonionic surfactant,
- 15% by weight to 40% by weight of alkali metal aluminosili-
- 15 cate, more particularly zeolite NaA,
- 2% by weight to 15% by weight of co-builder according to the invention,
- 20 10% by weight to 30% by weight of bleaching agent,
- 2% by weight to 10% by weight of bleach activator,
- up to 10% by weight and preferably 1% by weight to 5% by
- 25 weight of alkali metal silicate,
- up to 15% by weight and preferably 3% by weight to 12% by weight of alkali metal carbonate,
- 30 up to 4% by weight and preferably 0.5% by weight to 3% by weight of alkali metal sulfate,
- 0.1% by weight to 10% by weight of at least one substance from the group of foam inhibitors, enzymes, redeposition
- 35 inhibitors, optical brighteners, dyes and fillers and 1 to 20% by weight of water.

Another preferred embodiment of the detergents and/or cleaning preparations according to the invention is a detergent for delicate and colored fabrics with an apparent density of 700 g/l to 1,200 g/l and, more particularly, 800 g/l to 1,000 g/l which is characterized by the following composition:

5% by weight to 15% by weight and, more particularly, 6% by weight to 13% by weight of anionic surfactant, more particularly from the group of fatty alcohol sulfates,

10% by weight to 22% by weight and, more particularly, 12% by weight to 20% by weight of nonionic surfactant, more particularly from the group of alkyl polyethylene glycol ethers,

20% by weight to 45% by weight and, more particularly, 25% by weight to 30% by weight of alkali metal aluminosilicate, more particularly zeolite NaA,

5% by weight to 20% by weight of co-builder according to the invention,

2% by weight to 10% by weight and, more particularly, 4% by weight to 8% by weight of alkali metal carbonate,

up to 10% by weight and, more particularly, 1% by weight to 5% by weight of alkali metal silicate,

up to 4% by weight and, more particularly, 0.5% by weight to 3% by weight of alkali metal sulfate,

0.1 to 2.5% by weight of foam inhibitor,

0.5% by weight to 5% by weight of dye transfer inhibitor,

more particularly polyvinyl pyrrolidone,

0.1% by weight to 3% by weight of one or more substances
from the group of fabric softeners, redeposition inhi-
bitors, dyes and fragrances and

5% by weight to 20% by weight of water.

Examples

10

The production of the co-builder component according to the invention based on oxidation products of polyglucosans by selective oxidation and partial depolymerization of potato starch is described in the first three of the following Examples (Examples 1 to 3). The products produced in these Examples differ in the degree of conversion of the primary alcohol groups in the anhydroglucose units into carboxy groups. The theoretical acid value (AV) for a 100% conversion corresponds to a figure of 319. As can be seen from the acid value figures, Examples 1 to 3 were carried out with decreasing values of the particular degree of conversion in the oxidation reaction.

25 Example 1

200 g of potato starch with a moisture content of approximately 8% by weight were exposed to an NO₂ atmosphere for 168 hours at room temperature (approx. 20°C) in an exsiccator over fuming nitric acid.

30 The oxidized starch was then washed with water, freed from water with acetone and dried at 60°C in a vacuum drying cabinet.

158 g of a white powder-form product with an acid value of 317 and an average molecular weight (as determined in an aqueous solution of the sodium salt by GPC;

35

comparison standard: polyethylene glycols) of approximately 2,500 were obtained.

Example 2

5 An in Example 1, 100 g of moist potato starch were exposed to an NO₂ atmosphere for 48 hours. 77 g of oxidized starch with an AV of 210 were obtained after working up.

10 Example 3

As in Example 1, 100 g of moist potato starch were exposed to an NO₂ atmosphere for 24 hours. 81 g of oxidized starch with an AV of 95 were obtained after working up.

15

Example 4

The secondary washing result (determined as % by weight total incrustation and % by weight ash) was determined in a series of comparison tests in which the
20 following three detergent formulations were compared with one another:

1) Basic formulation of a universal laundry detergent containing zeolite NaA as builder component, but no
25 additional co-builder component.

2) Basic formulation of the universal laundry detergent according to 1.), but with addition of typical quantities of a co-builder system of synthetic polycarboxylate (commercial product "Sokalan CP5" (3.8%
30 by weight), HEDP (0.4% by weight) and soda (12.5% by weight), percentages by weight based on the detergent formulation as a whole.

35 3) Universal laundry detergent corresponding to basic

formulation 1.) + 5.0% by weight of the oligomeric oxidation product of Example 1.

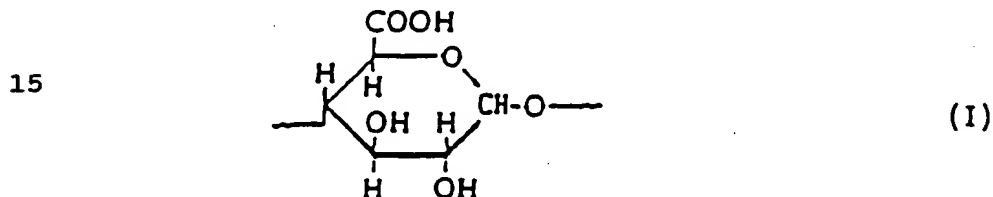
5 Bleached cotton cloth and control fabrics from the Wäschereiforschungsanstalt Krefeld were used as fabrics for the ash and incrustation measurements, the washing tests being carried out under the following conditions:

10 Temperature, liquor: 90°C, 120 ml
Detergent dosage: 7.8 g/l
Water hardness: 30°dH
Load: liquor ratio 1:12

15 The starting values for ash and total incrustation as determined on the fresh unwashed test fabrics amounted to 0.22 for bleached cotton cloth.

CLAIMS

1. Surfactant-containing detergents and/or cleaning products, more particularly laundry detergents, containing fine-particle builder components insoluble under in-use conditions together with a small quantity of at least partly soluble co-builders, if desired in conjunction with bleaching agents, and other typical constituents of detergents and cleaning preparations, characterized in that they contain as the co-builder component oxidation products of polyglucosans of which, on a statistical average, at least 15 mole-% consists of oxidized anhydroglucose units corresponding to formula I



and which have average molecular weights below about 15,000, and/or soluble salts thereof.

2. Detergents and cleaning preparations as claimed in claim 1, characterized in that the co-builders contain at least 25 mole-% and preferably at least 35 mole-% to 40 mole-% of the oxidized anhydroglucose units corresponding to formula I in the molecule, the co-builder preferably being free from significant quantities of other secondary oxidation products.

3. Detergents and cleaning preparations as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the carboxyl groups of the co-builder are present at least partly and preferably at least predominantly as alkali metal salts, more particularly in the form of their sodium salts.

4. Detergents and cleaning preparations as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the co-

builders present are selectively oxidized cellulose- and/or starch-based polyglucosans which, for a content of oxidized anhydroglucose units of formula I of up to about 95 mole-% and preferably in the range from about 40 mole-% to 80 mole-%, have average molecular weights in the range from about 1,000 to 10,000 and preferably in the range from about 1,500 to 5,000.

5 5. Detergents and cleaning preparations as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that they contain starch-based co-builders which have been produced by selective oxidation and, preferably, simultaneous hydrolytic molecular weight reduction from limited quantities of moisture-containing dry starch, more particularly using NO_2 as oxidizing agent.

10 6. Detergents and cleaning preparations as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that selectively oxidized starch derivatives having average molecular weights in the range from about 1,500 to 3,000, which have preferably been produced by oxidation and hydrolysis of moisture-containing fine-particle native starch in a fluidized bed in a gas phase containing $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$, are present as the at least predominant component of the co-builder.

15 7. Detergents and cleaning preparations as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that they are at least substantially free from water-soluble organic complexing agents from the group of synthetic polymeric carboxylates, substituted phosphonates and/or salts of nitrilotriacetic acid and, in particular, are also phosphate-free.

20 8. Detergents and cleaning preparations as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that they contain as fine-particle main builders insoluble under in-use conditions corresponding mineral components capable of binding calcium, such as zeolite compounds, more partic-

25 30 35

ularly zeolite NaA, crystalline layer silicates and/or hydrotalcites.

9. Detergents and cleaning preparations as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that they contain
5 co-builders based on the selectively oxidized polyglucosans in quantities of 0.5% by weight to 10% by weight and preferably in quantities of about 2% by weight to 7% by weight, based on the total weight of the detergent or cleaning preparation.

10 10. Detergents and cleaning preparations as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that they contain zeolite NaA as the main builder and the co-builder according to the invention in quantity ratios of the main builder to the co-builder of at least 3:1 and, mor
15 particular, at least 4:1.

11. A detergent and cleaning preparation as claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that it has an apparent density of 700 g/l to 1,200 g/l and, more particularly, 800 g/l to 1,000 g/l and contains

20 15% by weight to 25% by weight of anionic surfactant,

1% by weight to 15% by weight of nonionic surfactant,

25 15% by weight to 40% by weight of alkali metal aluminosilicate, more particularly zeolite NaA,

2% by weight to 15% by weight of co-builder according to the invention,

30 10% by weight to 30% by weight of bleaching agent,

2% by weight to 10% by weight of bleach activator,

35 up to 10% by weight and preferably 1% by weight to 5% by

weight of alkali metal silicate,

up to 15% by weight and preferably 3% by weight to 12% by weight of alkali metal carbonate,

5

up to 4% by weight and preferably 0.5% by weight to 3% by weight of alkali metal sulfate,

10 0.1% by weight to 10% by weight of at least one substance from the group of foam inhibitors, enzymes, redeposition inhibitors, optical brighteners, dyes and fillers and

1 to 20% by weight of water.

15 12. A detergent and cleaning preparation, more particularly a detergent for delicate and colored fabrics, as claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that it has an apparent density of 700 g/l to 1,200 g/l and, more particularly, 800 g/l to 1,000 g/l and contains

20

5% by weight to 15% by weight and, more particularly, 6% by weight to 13% by weight of anionic surfactant, more particularly from the group of fatty alcohol sulfates,

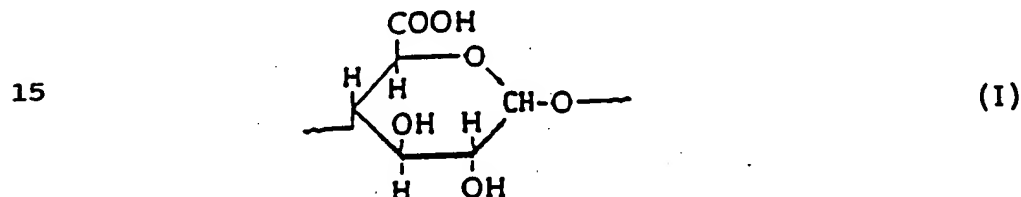
25 10% by weight to 22% by weight and, more particularly, 12% by weight to 20% by weight of nonionic surfactant, more particularly from the group of alkyl polyethylene glycol ethers,

30 20% by weight to 45% by weight and, more particularly, 25% by weight to 30% by weight of alkali metal aluminosilicate, more particularly zeolite NaA,

35 5% by weight to 20% by weight of co-builder according to the invention,

New Claims

1. Surfactant-containing detergents and/or cleaning products, more particularly laundry detergents, containing fine-particle builder components insoluble under in-use conditions together with a small quantity of at least partly soluble co-builders, if desired in conjunction with bleaching agents, and other typical constituents of detergents and cleaning preparations, characterized in that they contain as the co-builder component oxidation products of polyglucosans of which, on a statistical average, at least 15 mole-% consists of oxidized anhydroglucose units corresponding to formula I



20 and which have average molecular weights below 15,000, and/or soluble salts thereof.

2. Detergents and cleaning preparations as claimed in claim 1, characterized in that the co-builders contain at least 25 mole-% and preferably at least 35 mole-% to 40 mole-% of the oxidized anhydroglucose units corresponding to formula I in the molecule, the co-builder preferably being free from significant quantities of other secondary oxidation products.

3. Detergents and cleaning preparations as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the carboxyl groups of the co-builder are present at least partly and preferably at least predominantly as alkali metal salts, more particularly in the form of their sodium salts.

4. Detergents and cleaning preparations as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the co-builders present are selectively oxidized cellulose-
- 35

and/or starch-based polyglucosans which, for a content of oxidized anhydroglucose units of formula I of up to 95 mole-% and preferably in the range from 40 mole-% to 80 mole-%, have average molecular weights in the range from 1,000 to 10,000 and preferably in the range from 1,500 to 5,000.

5. Detergents and cleaning preparations as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that they contain starch-based co-builders which have been produced by selective oxidation and, preferably, simultaneous hydrolytic molecular weight reduction from limited quantities of moisture-containing dry starch, more particularly using NO_2 as oxidizing agent.

6. Detergents and cleaning preparations as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that selectively oxidized starch derivatives having average molecular weights in the range from 1,500 to 3,000, which have preferably been produced by oxidation and hydrolysis of moisture-containing fine-particle native starch in a fluidized bed in a gas phase containing $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$, are present as the at least predominant component of the co-builder.

7. Detergents and cleaning preparations as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that they are at least substantially free from water-soluble organic complexing agents from the group of synthetic polymeric carboxylates, substituted phosphonates and/or salts of nitrilotriacetic acid and, in particular, are also phosphate-free.

8. Detergents and cleaning preparations as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that they contain as fine-particle main builders insoluble under in-use conditions corresponding mineral components capable of binding calcium, such as zeolite compounds, more particularly zeolite NaA, crystalline layer silicates and/or

hydrotalcites.

9. Detergents and cleaning preparations as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that they contain co-builders based on the selectively oxidized polyglucosans in quantities of 0.5% by weight to 10% by weight and preferably in quantities of 2% by weight to 7% by weight, based on the total weight of the detergent or cleaning preparation.
10. Detergents and cleaning preparations as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that they contain zeolite NaA as the main builder and the co-builder according to the invention in quantity ratios of the main builder to the co-builder of at least 3:1 and, more particular, at least 4:1.
11. A detergent and cleaning preparation as claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that it has an apparent density of 700 g/l to 1,200 g/l and, more particularly, 800 g/l to 1,000 g/l and contains
- 15% by weight to 25% by weight of anionic surfactant,
- 1% by weight to 15% by weight of nonionic surfactant,
- 15% by weight to 40% by weight of alkali metal aluminosilicate, more particularly zeolite NaA,
- 2% by weight to 15% by weight of co-builder according to the invention,
- 10% by weight to 30% by weight of bleaching agent,
- 2% by weight to 10% by weight of bleach activator,
- up to 10% by weight and preferably 1% by weight to 5% by weight of alkali metal silicate,

up to 15% by weight and preferably 3% by weight to 12% by weight of alkali metal carbonate,

- 5 up to 4% by weight and preferably 0.5% by weight to 3% by weight of alkali metal sulfate,

- 0.1% by weight to 10% by weight of at least one substance from the group of foam inhibitors, enzymes, redeposition
10 inhibitors, optical brighteners, dyes and fillers and

1 to 20% by weight of water.

12. A detergent and cleaning preparation, more particularly
15 a detergent for delicate and colored fabrics, as claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that it has an apparent density of 700 g/l to 1,200 g/l and, more particularly, 800 g/l to 1,000 g/l and contains

- 20 5% by weight to 15% by weight and, more particularly, 6% by weight to 13% by weight of anionic surfactant, more particularly from the group of fatty alcohol sulfates,

- 10% by weight to 22% by weight and, more particularly,
25 12% by weight to 20% by weight of nonionic surfactant, more particularly from the group of alkyl polyethylene glycol ethers,

- 20% by weight to 45% by weight and, more particularly,
30 25% by weight to 30% by weight of alkali metal aluminosilicate, more particularly zeolite NaA,

5% by weight to 20% by weight of co-builder according to the invention,

- 35 2% by weight to 10% by weight and, more particularly, 4%

by weight to 8% by weight of alkali metal carbonate,

up to 10% by weight and, more particularly, 1% by weight to 5% by weight of alkali metal silicate,

5

up to 4% by weight and, more particularly, 0.5% by weight to 3% by weight of alkali metal sulfate,

0.1 to 2.5% by weight of foam inhibitor,

10

0.5% by weight to 5% by weight of dye transfer inhibitor, more particularly polyvinyl pyrrolidone,

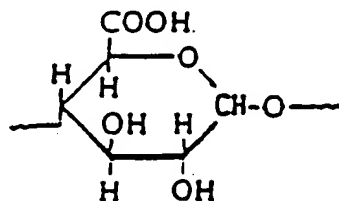
0.1% by weight to 3% by weight of one or more substances from the group of fabric softeners, redeposition inhibitors, dyes and fragrances and

15

5% by weight to 20% by weight of water.

20 13. The use of polyglucosans of which, on a statistical average, at least 15 mole-% consists of oxidized anhydro-glucose units corresponding to formula I

25



(I)

and which have average molecular weights below 15,000, and/or soluble salts thereof for reducing incrustation in the washing of laundry with phosphate-free laundry detergents based on fine-particle insoluble builder components, more particularly mineral builder components, preferably zeolite NaA.

30

Exempl 4

The secondary washing result (determined as % by weight total incrustation and % by weight ash) was determined in a series of comparison tests in which the following three detergent formulations were compared with one another:

- 1) Basic formulation of a universal laundry detergent containing zeolite NaA as builder component, but no additional co-builder component.
- 2) Basic formulation of the universal laundry detergent according to 1.), but with addition of typical quantities of a co-builder system of synthetic polycarboxylate (commercial product "Sokalan CP5" (3.8% by weight), HEDP (0.4% by weight) and soda (12.5% by weight), percentages by weight based on the detergent formulation as a whole.
- 3) Universal laundry detergent corresponding to basic formulation 1.) + 5.0% by weight of the oligomeric oxidation product of Example 1.

Bleached cotton cloth and control fabrics from the Wäschereiforschungsanstalt Krefeld were used as fabrics for the ash and incrustation measurements, the washing tests being carried out under the following conditions:

Temperature, liquor: 90°C, 120 ml
Detergent dosage: 7.8 g/l
Water hardness: 30°dH
Load: liquor ratio 1:12

The starting values for ash and total incrustation as determined on the fresh unwashed test fabrics amounted

to 0.22% by weight and 1.44% by weight for bleached cotton cloth and to 0.75% by weight and 1.74% by weight for the control fabric. The values obtained for these parameters after washing with formulations 1 to 3 are set out in the following Table:

10	Formulation	Ash (% by weight)		Total incrustation (% by weight)	
		Bleached cloth	Control fabric	Bleached cloth	Control fabric
	1	3.74	4.98	5.96	6.97
	2	2.59	4.42	4.43	6.51
	3	2.52	4.31	3.84	6.17

15

Comparison of these figures produces the following result:

So far as the ash value is concerned, the formulation using the co-builder according to the invention (formulation 3) achieves the standard expected of an optimized modern universal detergent containing zeolite NaA as the main builder component. With regard to total incrustation, a clear improvement over the commercial optimized prior-art formulation can be obtained by using the co-builder according to the invention.

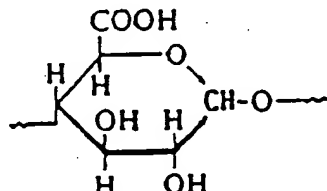
25

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C11D 3/22, 3/12</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/08251 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. April 1993 (29.04.93)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02368 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Oktober 1992 (14.10.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 34 914.8 23. Oktober 1991 (23.10.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : ENGELSKIRCHEN, Konrad [DE/DE]; Gonellastraße 24, D-4005 Meerbusch 3 (DE). FISCHER, Herbert [DE/DE]; Neustädter Weg 29, D-4000 Düsseldorf 1 (DE). KOTTWITZ, Beatrix [DE/DE]; Urdenbacher Allee 51, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). UPADEK, Horst [DE/DE]; Im Sandforst 26, D-4030 Ratingen 6 (DE). NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Straße 185, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). # US 5 501 814 Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>
<p>(54) Title: WASHING AND CLEANING AGENTS WITH SELECTED BUILDER SYSTEMS</p>		
<p>(54) Bezeichnung: WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL MIT AUSGEWÄHLTEN BUILDER-SYSTEMEN</p>		
<div style="text-align: center;">  <p>(I)</p> </div>		
<p>(57) Abstract</p> <p>Surface-active agents-containing washing and/or cleaning agents, in particular textile washing agents, contain finely ground builder components, insoluble in use conditions, together with a minor amount of at least partially soluble co-builders, preferably together with bleaching agents, as well as other usual components of washing and cleaning agents. The agents are characterized in that they contain as co-builders the oxidation products of polyglucosanes composed in statistical average of at least 15 % by moles oxidated anhydroglucose units having formula (I) and having a mean molecular weight below 15.000 approximately, and/or their soluble salts, preferably the corresponding alkaline salts. Said co-builders are used to reduce incrustations resulting from washing textiles with phosphate-free textile washing agents based on finely ground, insoluble, in particular mineral builder components preferably zeolithe-NaA.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Beschrieben werden tensidhaltige Wasch- und/oder Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, enthaltend feinpartikuläre, unter Einsatzbedingungen unlösliche Builder-Komponenten zusammen mit einer untergeordneten Menge wenigstens anteilsweise löslicher Co-Builder, gewünschtenfalls zusammen mit Bleichmitteln, sowie weiteren üblichen Bestandteilen von Wasch- und Reinigungsmitteln. Die Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als Co-Builder Oxidationsprodukte von Polyglucosanen, die im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel (I) bestehen und mittlere Molekulargewichte unterhalb etwa 15 000 aufweisen, und/oder deren lösliche Salze enthalten, wobei die entsprechenden Alkalisalze bevorzugt sind. Verwendet werden die genannten Co-Builder zur Verringerung der Inkrustationsbildung bei der Textilwäsche mit phosphatfreien Textilwaschmitteln auf Basis feinteiliger unlöslicher, insbesondere mineralischer Builder-Komponenten, bevorzugt Zeolith-NaA.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilien	IE	Irland	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TC	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Wasch- und Reinigungsmittel mit ausgewählten Builder-Systemen

Die Erfindung betrifft einen neuen Vorschlag zum Aufbau von Builder-Systemen zum Einsatz in tensidhaltigen Wasch- und/oder Reinigungsmittelgemischen, die als bevorzugt phosphatfreie Stoffgemische der hier betroffenen Art aufgebaut sein können. Die Erfindung will dabei insbesondere eine weitergehende Verbesserung der sogenannten Co-Builder-Komponenten in Builder-Systemen ermöglichen, die als Hauptbuilder feinteilige und unter Einsatzbedingungen unlösliche, insbesondere entsprechende mineralische Komponenten zusammen mit einem wenigstens anteilsweise löslichen Co-Builder enthalten, wobei üblicherweise dieser Co-Builder-Anteil in vergleichsweise geringeren Mengen vorliegt.

In Wasch- und Reinigungsmitteln wird heute als Phosphatsubstitut feinteiliger Zeolith, insbesondere Zeolith-NaA, eingesetzt, der zur Bindung der Härtebildner - vor allem Calcium- und/oder Magnesiumionen - im Waschwasser und Schmutz befähigt ist. In beträchtlichem Ausmaß, insbesondere im Rahmen der Textilwaschmittel, wird allerdings die Mitverwendung sogenannter Co-Builder beziehungsweise Co-Builder-Systeme notwendig, insbesondere um unerwünschten Inkrustationen entgegenzuwirken. In großem Umfange werden heute zusammen mit Zeolith-NaA polymere Polycarboxylate, insbesondere Co-Polymere auf Basis von Acrylsäure und Maleinsäure, gemeinsam mit Soda zu diesem Zweck eingesetzt. Zusätzlich werden Komplexbildner, wie Salze der Nitrilotriessigsäure (NTA) und Phosphonsäurederivate (HEDP) mitverwendet. Co-Builder-Kombinationen dieser Art wirken in Wasch- und Reinigungsmitteln der hier betroffenen Art der Ausfällung schwerlöslicher Calciumsalze und damit den dadurch hervorgerufenen Inkrustationen und der Vergrauung des Gewebes entgegen. Ein erwünschtes Ergebnis ist unter anderem auch der mit solchen Builder-Kombinationen erzielbare höhere Weißgrad

...

der Textilien.

Aus jüngerer Zeit sind eine Reihe von Vorschlägen bekannt, Builder-Systeme der hier geschilderten Art wenigstens anteilsweise durch andere Komponenten zu ersetzen. Grundlage hierzu sind unter anderem Überlegungen zu möglichen unerwünschten Sekundärwirkungen nach Ablassen der verbrauchten Wasch- und Reinigungslösungen in das Abwassersystem.

Als Substitute beziehungsweise als Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind zum Beispiel kristalline schichtförmige Natriumsilikate beschrieben worden. So schildert die europäische Patentanmeldung EP 164 514 eine phosphatfreie Gerüststoffkombination, die hauptsächlich kristalline Schichtsilikate einer ausgewählten Strukturformel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ enthält, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 sind und wobei bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Diese Schichtsilikate können als Wasserenthärtungsmittel sowohl separat als auch in Wasch- und Reinigungsmitteln zusammen mit anderen Gerüststoffen beziehungsweise Co-Buildern wie Phosphaten, Zeolith, weiteren Silikaten, Phosphonaten und Polycarboxylaten eingesetzt werden. Verwiesen wird weiterhin auf die Veröffentlichungen F.J. Dany et al. "Kristallines Schichtsilikat - ein neuer Builder", Seifen - Öle - Fette - Wachse 20/1990, 805 bis 808, sowie K.-H. Bergk et al. "Herstellung und Verwendung von Magadiit als Phosphatsubstitut in Waschmitteln", Seifen - Öle - Fette - Wachse 15/1987, 555 bis 561, sowie die dort zitierte Literatur.

Die deutsche Offenlegungsschrift DE 26 56 009 beschreibt Textilwaschmittel, die 12 bis 25 Gew.-% Zeolith, insbesondere des Typs 4A, 5 bis 20 Gew.-% eines Natriumsilikats, sowie ein Peroxybleichmittel enthalten. Nach den Angaben dieser Literaturstelle sollen unerwünschte Ablagerungen der wasserunlöslichen Zeolithteilchen auf der Wäsche dadurch verhindert werden, daß 0,3 bis 3 Gew.-% eines Polymeren aus der Gruppe Carboxymethylcellulose, niedere Alkylcellulose, Hydroxy-Niederalkyl-Cellulose, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat und/oder Polyvinylpyrrolidon eingesetzt werden.

Die europäische Patentanmeldung EP 010 247 beschreibt Textilwaschmittel, die Tenside in üblichen Mengen, Zeolith, Alkalisilikat und gegebenenfalls ein Peroxybleichmittel enthalten. Durch den Zusatz wasserlöslicher organischer Komplexbildner aus der Gruppe der substituierten Alkandi- und Alkantri-Phosphonsäuren, die in Form ihrer Alkali- und/oder Erdalkalisalze vorliegen, wird ein Waschmittel erhalten, das nicht nur eine gute Primär-Waschwirkung aufweist, sondern das auch die Bildung von Faserinkrustationen reduziert. Zusätzlich wird eine erhöhte Bleichstabilität erzielt. Das Mittel enthält 20 bis 65 Gew.-% eines feinteiligen Zeoliths, wie er in der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 beschrieben ist, sowie 1 bis 7 Gew.-% festes, pulverförmiges Natriumsilikat der molaren Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:2,2. Zusätzlich ist die Mitverwendung von wasserlöslichen organischen Komplex-bildenden Gerüstsubstanzen sowie weiteren Waschmittelzusätzen vorgesehen.

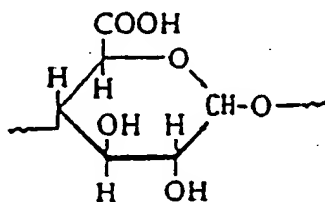
Entsprechende Kombinationen von mineralischen feinteiligen und unter Einsatzbedingungen unlöslichen Hauptbuilder-Komponenten in Kombination mit löslichen Co-Buildern, insbesondere auf Basis von Polycarboxylaten und deren Derivaten sind weiterhin beispielsweise beschrieben in den europäischen Patentanmeldungen EP 240 356, EP 337 217, EP 337 219 und EP 405 122.

Gegenstand der älteren deutschen Patentanmeldung P 41 06 880 der Anmelderin sind Waschmittel, insbesondere Textilwaschmittel, die Tenside, Zeolith und Alkalisilikat sowie gegebenenfalls ein Peroxybleichmittel enthalten, wobei es hier durch Auswahl eines bestimmten feinteiligen hydratisierten Zeoliths mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 5 μm in Kombination mit beschränkten Mengen eines festen ausgewählten Alkalisilikats möglich wird, die Mittel frei von wasserlöslichen organischen Komplexbildnern aus der Gruppe der substituierten Phosphonate, frei von polymeren Polycarboxylaten und frei von Alkalicarbonaten auszugestalten. Gleichwohl werden befriedigende Waschergebnisse insbesondere auch bezüglich der Sekundärwirkungen, d.h. zu den jeweils bestimmten Prozentgehalten an Asche und Inkrustation, erhalten.

Die Lehre der vorliegenden Erfindung geht von der Aufgabe aus, auf Wasch- und Reinigungsmittelrezepturen der eingangs genannten Art zurückzugreifen, die zum Ersatz des früher üblichen Gerüststoff- beziehungsweise Builder-Systems auf Phosphatbasis Kombinationen von feinteiligen unlöslichen mineralischen Hauptbuilder-Komponenten mit Inkrustations-verhindernden Co-Buildern einsetzen. Die Erfindung will dabei insbesondere Co-BUILDER zur Verfügung stellen, die einerseits im Einsatz hochwirksam sind, andererseits aber nach Abschluß des Wasch- und Reinigungsverfahrens als vergleichsweise problemfreie Mischungskomponenten im Abwasser anzusehen sind. Die Erfindung will diese Zielvorstellung insbesondere mit Co-BUILDER-Komponenten auf Basis derivatisierter Naturstoffe erreichen, die natürlichen Abbauprozessen zugänglich sind und keine unerwünschten Sekundärwirkungen, beispielsweise im Sinne einer Schwermetallremobilisierung, auslösen.

Die erfindungsgemäße Lehre geht von der überraschenden Erkenntnis aus, daß ausgewählte Polyglucosanderivate, insbesondere entsprechende Derivate auf Stärkebasis, hochwirksame Co-BUILDER-Komponenten im angegebenen Sinne sein können, die gleichzeitig in einem einfachen Verfahren kostengünstig zu gewinnen sind.

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend tensidhaltige Wasch-und/oder Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, enthaltend feinpartikuläre, unter Einsatzbedingungen unlösliche Builder-Komponenten zusammen mit einer untergeordneten Menge wenigstens anteilsweise löslicher Co-BUILDER, gewünschtenfalls zusammen mit Bleichmitteln sowie weiteren üblichen Bestandteilen von Wasch- und Reinigungsmitteln. Kennzeichnend für die Erfindung ist, daß diese Mittel als Co-BUILDER ausgewählte Oxidationsprodukte von Polyglucosanen, die im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I,



(I)

...

das heißt aus 1,4-glykosidisch verknüpften Glucuronsäure-Einheiten, bestehen und mittlere Molekulargewichte von höchstens etwa 15 000 aufweisen, und/oder deren lösliche Salze enthalten. Bevorzugte Salze sind die Alkalisalze, insbesondere die entsprechenden Natriumsalze.

Gegenstand der Erfindung ist insbesondere die Verwendung von derartigen Co-Buildern auf Basis der Oxidationsprodukte von Polyglucosanen zur Verringerung der Inkrustationsbildung bei der Textilwäsche mit phosphatfrei n Textilwaschmitteln auf Basis feinteiliger unlöslicher, insbesondere mineralischer Hauptbuilder-Komponenten. Der im Rahmen der Erfindung wichtigste feinteilige unlösliche Hauptbuilder für die Kombination mit den zuvor definierten Co-Buildern auf Basis der in 6-Stellung wenigstens anteilsweise derivatisierten Polyglucosane ist Natrium-Zeolith-NaA, wie er beispielsweise im Zusammenhang mit Textilwaschmitteln in der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 beschrieben ist.

Die erfindungsgemäße Lehre geht von der Feststellung aus, daß Polyglucosane durch eine gezielte aber vergleichsweise einfache Derivatisierung zu hochwirksamen Co-Builder-Komponenten im hier geschilderten Sinne umgewandelt werden können. Eine besonders wichtige Rolle spielen dabei entsprechende Verbindungen auf Stärkebasis. Die Erfindung ist darauf allerdings nicht eingeschränkt. Auch andere Polymerverbindungen auf Basis von Anhydroglucoseeinheiten, hier insbesondere die Cellulose, lassen sich zu wirkungsvollen Co-Buildern im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre umwandeln. Der besondere Vorteile für den erfindungsgemäß bevorzugten Einsatz entsprechender Stärke-basierter Derivate liegt unter anderem darin, daß von der Stärke ausgehend in einer sehr einfachen Reaktion die zwei entscheidenden Umwandlungsstufen in einem Verfahrensschritt zusammengefaßt werden können, die für die Ausbildung des erfindungsgemäßen Co-Builders wesentlich sind: Einerseits der hinreichende Abbau des Molekulargewichts des Stärkemoleküls natürlichen Ursprungs und andererseits die weitgehend selektive Oxidation der primären Alkoholgruppe der Anhydroglucoseeinheiten zur Carboxygruppe.

...

Zur Herstellung von Polysaccharid-Derivaten durch oxidative Behandlung von beispielsweise Cellulose, Stärke und Dextrinen besteht umfangreiches Wissen. Verwiesen wird beispielsweise auf Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Thieme-Verlag, Stuttgart (1987) Bd. E 20, Makromolekulare Stoffe, hier das Unterkapitel "Polysaccharid-Derivate" bearbeitet von Dr. K. Engelskirchen, a.a.O. S. 2042 ff, insbesondere S. 2124 ff (Oxidationsprodukte der Cellulose) und S. 2166 ff (Oxidierter Stärken). Verwiesen sei weiter auf die Veröffentlichung "Cellulose Chemistry and Its Applications" (1983), John Wiley & Sons, Chichester, GB, dort insbesondere T.P.Nevell, "Oxidation of Cellulose" (Kapitel 10) sowie die umfangreiche dort zitierte Literatur, a.a.O S. 262 bis 265.

Grob zusammenfassend gilt: Eine Vielzahl von Oxidationsmitteln ist für die Oxidation von Polyglucosanen gebräuchlich. Genannt seien beispielsweise (Luft)-Sauerstoff, Wasserstoff-Peroxid, Natriumhypochlorit beziehungsweise -bromit, Periodsäure beziehungsweise Periodate, Blei(IV)-Acetat, Stickstoffdioxid und Cer(IV)-Salze. Diese Oxidationsmittel reagieren sehr unterschiedlich mit den Anhydroglucoseeinheiten, vgl. beispielsweise die Formelbilder in Houben-Weyl a.a.O. S. 2124. Bekannt ist, daß bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Cellulose die Oxidation der primären Alkoholgruppe zur Carboxygruppe die weit überwiegende Reaktion ist. Das Oxidationsmittel kann dabei gasförmig oder gelöst in einem inerten organischen Lösungsmittel eingesetzt werden, vgl. auch hier Houben-Weyl a.a.O. S. 2125 und die dort in diesem Zusammenhang genannte Primärliteratur. Auch von der Stärke ausgehend lassen sich entsprechend weitgehend selektive Oxidationen der primären Alkoholgruppe der Anhydroglucoseeinheit zur Carboxygruppe bewerkstelligen. Von diesem Wissen des Standes der Technik geht die erfindungsgemäße Lehre aus.

So können beispielsweise Monocarboxylstärken mit frei wählbarem Umsatzgrad der primären Alkoholgruppen durch deren selektive Oxidation mit Stickstoffdioxid bei niedrigen Temperaturen auch ohne Hilfsmittel, zum Beispiel Lösungsmittel oder Katalysatoren, hergestellt werden. Dabei ist auch die nahezu quantitative weitgehend selektive Umsetzung der Bausteine des Stärkemoleküls möglich.

Für den erfindungsgemäßen Zweck des Einsatzes solcher Naturstoffderivate als Co-Builder in den eingangs geschilderten Builder-Systemen ist allerdings eine solche quantitative Umsetzung nicht erforderlich und in einer wichtigen Ausführungsform nicht einmal wünschenswert. Wesentlich ist vielmehr das Zusammenspiel der zwei folgenden Parameter: Hinreichende Umwandlung der primären Alkoholgruppierungen zu Carboxygruppen, sowie andererseits Regulierung des mittleren Molekulargewichts des natürlichen Polyglucosan-Moleküls zu hinreichend abgebauten Teilstücken. Der erste dieser beiden Parameter dürfte für die Interaktion beispielsweise mit den Härtebildnern funktionelle Bedeutung besitzen, während das hinreichend eingeschränkte mittlere Molgewicht der modifizierten Polyglucosan-Bausteine unter anderem wichtig sein kann für die hinreichende Löslichkeit des Co-Builders unter Einsatzbedingungen.

Zu diesen beiden Parametern gilt im einzelnen das folgende:

Die bevorzugte Untergrenze für den Gehalt an Glucuronsäure-Einheiten gemäß Formel I in den Polyglucosanderivaten liegt bei etwa 25 Mol-% und vorzugsweise bei wenigstens etwa 35 Mol-% bis 40 Mol-%. Im Rahmen der Erfindung kann es wichtig sein, daß keine wesentlichen Mengen anderer Oxidationsfolgeprodukte im selektiv oxidierten Polyglucosan-Molekül vorliegen, wobei hier Anteile unterhalb 10 Mol-% und insbesondere unterhalb 5 Mol-% besondere Bedeutung haben können. Die nahezu quantitative Umwandlung der primären Alkoholgruppen in Carboxygruppen ist möglich, so daß sich als Obergrenze für den entsprechenden Gehalt an Glucuronsäure-Einheiten etwa 95 Mol-% bis 98 Mol-% ergeben. Für den praktischen Einsatz können entsprechende Oxidationsprodukte besonders geeignet sein, die durch Gehalte im Bereich von etwa 35 Mol-% bis 80 Mol-% an selektiv oxidierten Gruppierungen gekennzeichnet sind, wobei in einer wichtigen Ausführungsform der Gehalt dieser oxidierten Anhydroglucoseeinheiten im Bereich von etwa 40 Mol-% bis 60 Mol-% liegt.

Als mittlere Molgewichte für die letztlich vorliegenden Polyglucosan-Derivate ist insbesondere der Bereich von etwa 1 000 bis 10 000 und vorzugsweise der Bereich von etwa 1 500 bis 5 000 zu nennen. Im Gebiet der Stärke-Derivatisierung im erfindungsgemäßen Sinne hat sich gezeigt, daß im

Rahmen der oxidativen Behandlung der üblicherweise beschränkte Wassermengen enthaltenden Trockenstärke mit NO_2 und gegebenenfalls Überführung der Oxidationsprodukte in wasserlösliche Salze neben der weitgehend selektiven Oxidation in der primären Alkoholgruppen ein Abbau der Molmasse des Stärkemoleküls in solchem Ausmaß stattfindet, daß die anfallenden derivatisierten Polyglucosane als Co-Builder besonders geeignet sind. Ihr mittleres Molekulargewicht liegt üblicherweise im Bereich von etwa 1 500 bis 3 000 oder 4 000. Bevorzugt werden derartige Co-Builder durch Oxidation und hydrolytische Spaltung von feinteiliger nativer Stärke als Wirbelschicht in einer $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -haltigen Gasphase hergestellt.

Der Einsatz von oxidierten Polysaccharidverbindungen zur Waschkraftverstärkung von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln ist an sich seit Jahrzehnten bekannt und immer wieder untersucht worden. Verwiesen wird beispielsweise auf die niederländische Patentschriften NL 69 883 sowie NL 78 087. Der Ersatz von Builder-Systemen auf Phosphatbasis, insbesondere von Natriumtripolyphosphat durch 6-Carboxycellulose, wird in den US-amerikanischen Patentschriften US 3 740 339 und US 3 790 561 beschrieben. Auch die niederländische Patentanmeldung NL 70/02 500 will oxidierte Polysaccharid-Derivate als Builder-System zur Steigerung der Waschkraft in insbesondere Textilwaschmitteln einsetzen. Hier ist es allerdings nicht auf selektiv am C_6 -Atom oxidierte Derivate abgestellt, die Druckschrift sieht vielmehr eine substantielle Spaltung der Anhydroglykoseeinheiten zwischen C_2 und C_3 vor und will von den dabei entstehenden Oxidationsprodukten Gebrauch machen.

Schließlich beschreibt die erst kürzlich veröffentlichte europäische Patentanmeldung EP 425 369 tensidhaltige Stoffgemische zur Textilwäsche, die ein Builder-System aus den folgenden drei Komponenten enthalten: Konventionelle Phosphatverbindung, insbesondere Natriumtripolyphosphat, Zeolith und Oxidationsprodukte von Cellulose, Stärke oder Glukosesirup. Nachvollziehbare Angaben zur Herstellung der dort beschriebenen oxidierten Oligosaccharidverbindungen sind nicht angegeben. Unklar ist damit, welche Struktur den Oxidaten im einzelnen zukommt. Die einzig konkrete Aussage bezieht sich auf einen oxidierten Glukosesirup, der durch katalytische Oxidation hergestellt worden sein soll, vgl. a.a.O. S. 5, 31/32. Darüber

hinaus wird eine Stabilisierung der primär anfallenden Oligosaccharidoxide durch eine katalytische Hydrierung als wünschenswert bezeichnet - siehe a.a.O. S. 3, 36 bis 50. Unter Berücksichtigung des Fachwissens kann es sich hier nur um Oligosaccharidoxide handeln, die konstitutionsmäßig mit den erfindungsgemäß definierten Co-Builder-Komponenten nicht deckungsgleich sind. Unabhängig davon fordert die Lehre dieser zuletzt genannten Druckschrift zwingend die Mitverwendung beachtlicher Mengen an konventionellen Phosphaten, während die erfindungsgemäße Lehre, wie eingangs dargestellt, insbesondere darauf zugeschnitten ist, auf dem Gebiet der phosphatfreien Wasch- und Reinigungsmittel Builder-Kombinationen zu schaffen, die als Hauptkomponenten die bewährten feinteiligen mineralischen Bestandteile wie Zeolith-NaA enthalten, bezüglich ihrer Co-Builder-Komponenten aber auf die bis heute hier üblichen Bestandteile vollständig verzichten können.

Die erfindungsgemäße Lehre, die zuvor definierten selektiv an der primären Alkoholgruppe derivatisierten Polyglucosane in diesem Sinne als alleinige Co-Builder unter Verzicht auf organische Komplexbildner aus der Gruppe der synthetischen polymeren Carboxylate, der substituierten Phosphonate und/oder des NTA ersetzen zu können und dabei gleichzeitig zu vollständig phosphatfreien Wasch- und Reinigungsmitteln zu kommen, leitet sich aus der zuletzt genannten Druckschrift nicht ab.

Die Co-Builder im Sinne der erfindungsgemäßen Definition werden in den Wasch- und Reinigungsmitteln üblicherweise in Mengen von etwa 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% - bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittel - eingesetzt. Zweckmäßig können häufig für Textilwaschmittel Co-Buildermengen im Bereich von 2 Gew.-% bis 7 Gew.-% sein. Dabei ergibt sich dieser Betrag aus den hier üblicherweise eingesetzten Mengen an insbesondere Zeolith-NaA als Hauptbuilder, auf die im nachfolgenden noch eingegangen wird. Der Co-Builder ist gegenüber der Hauptbuilder-Komponente mengenmäßig üblicherweise eine untergeordnete Komponente. Die Hauptbuilder-Komponente macht mengenmäßig gesehen üblicherweise mindestens das Doppelte und vorzugsweise mindestens das etwa 3- bis 4-fache - bezogen jeweils auf die Menge an Co-Builder im Sinne der Erfindung - aus.

...

Die Zusammensetzung der Wasch- und/oder Reinigungsmittel kann ansonsten im Rahmen bekannter Rezepturen praktisch beliebig gewählt werden. Lediglich beispielhaft und zusammenfassend sind dementsprechend die nachfolgenden Angaben zu verstehen.

Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, enthalten als Hauptkomponenten üblicherweise Tenside, das Builder-System im erfindungsgemäßen Sinne, Alkalisierungsmittel wie lösliche Alkalisilikate, gegebenenfalls ein Peroxybleichmittel und die üblichen sonstigen Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittelbestandteile, wie Schauminhibitoren, optische Aufheller und/oder Vergrauungsinhibitoren, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie gegebenenfalls Neutralsalze, Lösungsmittel und Wasser.

Der Gesamtgehalt der Mittel an Tensiden liegt im allgemeinen zwischen 5 und 40 Gew.-% und kann vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 8 bis 25 Gew.-% betragen. Übliche Tenside für Wasch- und Reinigungsmittel zählen zu den Gruppen der anionischen, der nichtionischen und/oder der zwitterionischen Tenside. Insbesondere kommen als Aniontenside Sulfonate und Sulfate sowie Seifen aus vorzugsweise natürlichen Fettsäuren beziehungsweise Fettsäuregemischen in Betracht. Als Tenside vom Sulfonattyp werden beispielsweise C₉-13-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Ester von alpha-Sulfofettsäuren oder alpha-Sulfofettsäure-disalze eingesetzt. Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären gesättigten oder ungesättigten Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, d.h. aus C₁₂-18-Fettalkoholen oder aus C₁₀-20-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid (EO) umgesetzten Alkohole kommen in Betracht. Bevorzugt werden die genannten Alkylbenzolsulfonate und besonders bevorzugt die genannten Fettalkoholsulfate eingesetzt. Als nichtionische Tenside sind vor allem Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 2 bis 20 Mol EO an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Carbonsäuren, Fettamine, Carbonsäureamide und Alkansulfonamide von Interesse. Wichtig sind neben den wasserlöslichen Niotensiden aber auch nicht beziehungsweise nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2 bis

7 Ethylenglykoletherresten im Molekül, insbesondere dann, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden. Außerdem können als nichtionische Tenside auch Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel $R-O-(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10 liegt.

Die Menge des feinteiligen, bevorzugt mineralischen Hauptbuilder-Bestandteils - insbesondere Zeolithe in Waschmittelqualität und/oder kristalline Alkalisilikate der eingangs genannten Art - liegt üblicherweise im Bereich von etwa 10 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 20 bis 50 Gew.-% der Wasch- und Reinigungsmittel.

Feinteiliger hydratisierter Zeolith-NaA weist im allgemeinen einen Wassergehalt von 17 bis 25 Gew.-% auf. Die Mengenangaben für Zeolith beziehen sich jedoch auf die wasserfreie Aktivsubstanz. Neben Zeolithen vom A-Typ sind ferner brauchbar Gemische aus Zeolith-NaA und NaX, wobei der Anteil des Zeoliths-NaX in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter 30 % liegt.

Zu den üblichen Alkalisierungsmitteln zählen Alkalisilikate. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis $Na_2O:SiO_2$ von 1:2 bis 1:3. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Portil^R im Handel erhältlich.

Der Gehalt der Wasch- und Reinigungsmittel an Alkalisilikaten kann im Bereich von beispielsweise etwa 2 bis 10 Gew.-% liegen, bezogen auf wasserfreie Substanz. Gehalte an amorphem Natriumsilikat im Bereich von etwa 3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Substanz, können bevorzugt sein. Das Gewichtsverhältnis von Zeolith zu amorphem Silikat - jeweils bezogen auf wasserfreie Substanz - kann beispielsweise im Bereich von etwa 4:1 bis 10:1 liegen.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, enthalten Peroxybleichmittel und insbesondere Peroxybleichmittel in Kombination mit Bleichaktivatoren. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$) und das Natriumperborat-Monohydrat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2$) besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat ($Na_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O_2$) oder persaure Salze organischer Säuren, wie Perbenzoate oder Salze der Diperdodecandisäure. Geeignete Bleichaktivatoren für diese Peroxybleichmittel sind beispielsweise die mit H_2O_2 organische Persäuren bildenden N-Acyl- beziehungsweise O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine wie N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin. Der Gehalt der Mittel an Peroxybleichmittel beträgt vorzugsweise etwa 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere in Kombination mit etwa 1 bis 5 Gew.-% eines Bleichaktivators.

In der bevorzugten Ausführungsform enthalten die Wasch- und Reinigungsmittel der Erfindung keine wasserlöslichen organischen Komplexbildner aus der Gruppe der Phosphonate, sowie keine Co-BUILDER auf Basis synthetischer polymerer Polycarboxylate, beispielsweise Polyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleate oder Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure beziehungsweise Maleinsäureanhydrid. Auch weitere Komplexbildner wie die Salze der Nitritotriessigsäure sind in bevorzugten Mitteln der Erfindung nicht enthalten. Auch auf den Zusatz von Soda kann gewünschtenfalls verzichtet werden.

Die zuvor bereits erwähnten sonstigen Wasch- und Reinigungsmittel-Bestandteile, die üblicherweise jeweils nur in kleinen Mengen vorliegen, können insbesondere bis zu 40 Gew.-% vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% ausmachen. Zu dieser Klasse der Kleinkomponenten gehören beispielsweise Schaum-inhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Farbstoffe, Duftstoffe, Farbübertragungsinhibitoren und Enzyme, insbesondere von der Art der Proteasen, Lipasen und/oder Amylasen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein. Geeignete nicht-tensidartige und bevorzugt eingesetzte Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure. Geeignet können auch Gemische verschiedener

Schauminhibitoren sein, z.B. solche aus Siliconen und Paraffinen oder Wachsen. Bevorzugt sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche, beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmittel liegen bevorzugt als schüttfähige, pulverförmige oder granulare Präparate vor, die in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren und/oder durch Sprühtrocknung mit gegebenenfalls anschließender Nachverdichtung hergestellt werden können. Im einzelnen gelten hier die bekannten Angaben des zugehörigen druckschriftlichen Standes der Technik. Wenigstens anteilsweise können diese Mittel beziehungsweise Einzelkomponenten oder Unterkombinationen mehrerer Elemente in konventioneller Weise durch Sprühtrocknung in Trockenform erhalten werden, die dann mit insbesondere temperatursensitiven Komponenten abgemischt werden.

Eine besondere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mittel umfasst Waschmittel mit Schüttgewichten von mindestens 650 g/l, vorzugsweise von 700 g/l bis 1200 g/l und insbesondere 800 g/l bis 1000 g/l. Bei diesen kann es sich um durch Granuliertverfahren, beispielsweise durch Naßgranulation und anschließende Trocknung, insbesondere Wirbelschichttrocknung, hergestellte Mittel handeln. Selbstverständlich können auch verpreßte waschaktive Zubereitungen, hergestellt durch beispielsweise Kompaktierung oder Pelletierung, den erfindungsgemäßen Co-Buildern enthalten.

Bevorzugt ist in diesem Zusammenhang ein gemäß dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 91/2047 hergestelltes Produkt. Dabei handelt es sich um ein durch strangförmiges Verpressen eines homogenen Vorge-misches, das gegebenenfalls unter Zusatz eines Plastifizierungsmittels erfolgen kann, über Lochformen, welche vorzugsweise eine Öffnungsweite von 0,5 mm bis 5 mm aufweisen, anschließendes Zerkleinern des Extrudats mittels einer Schneidevorrichtung und nachfolgende Behandlung in einem Rondiergerät hergestelltes Waschmittel oder Waschmittelvorprodukt, das auch in Abmischung mit weiteren Waschmittelbestandteilen eingesetzt werden kann.

Eine bevorzugte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen festen granularen Universalwaschmittels mit einem Schüttgewicht im Bereich von 700 g/l bis 1200 g/l, insbesondere von 800 g/l bis 1000 g/l enthält

15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Aniontensid,

1 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionisches Tensid,

15 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith NaA

2 Gew.-% bis 15 Gew.-% erfindungsgemäßen Cobuilder,

10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Bleichmittel,

2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Bleichaktivator,

bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat,

bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 Gew.-% bis 12 Gew.-% Alkalicarbonat,

bis zu 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% Alkalisulfat,

0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% mindestens einer Substanz aus der Gruppe der Schauminhibitoren, Enzyme, Vergrauungsinhibitoren, optischen Aufheller, Farbstoffe, Stellmittel, Füllmittel, und

1 bis 20 Gew.-% Wasser.

Einer weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mittel betrifft Fein- und Buntwaschmittel mit einem Schüttgewicht im Bereich von 700 g/l bis 1200 g/l, insbesondere von 800 g/l bis 1000 g/l, auf Basis der folgenden Zusammensetzung:

5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 6 Gew.-% bis 13 Gew.-% anionisches Tensid, insbesondere aus der Gruppe der Fettalkoholsulfate,

10 Gew.-% bis 22 Gew.-%, insbesondere 12 Gew.-% bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid, insbesondere aus der Gruppe der Alkylpolyethylenglykolether,

20 Gew.-% bis 45 Gew.-%, insbesondere 25 Gew.-% bis 30 Gew.-% Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith NaA,

5 Gew.-% bis 20 Gew.-% erfindungsgemäßer Cobuilder,

2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 8 Gew.-% Alkalicarbonat,

bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat,

bis zu 4 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% Alkalisulfat,

0,1 bis 2,5 Gew.-% Schauminhibitor,

0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Farbübertragungsinhibitor, insbesondere Polyvinylpyrrolidon,

0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Textilweichmacher, Vergrauungsinhibitoren, Farbstoffe und Duftstoffe, und 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Wasser.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen wird zunächst die Herstellung der erfindungsgemäßen Co-Builder-Komponenten auf Basis der Oxidationsprodukte von Polyglucosanen durch selektive Oxidation und partielle Depolymerisation von Kartoffelstärke beschrieben (Beispiele 1 bis 3). Die in diesen Beispielen dargestellten Produkte unterscheiden sich durch das Ausmaß der Umwandlung der primären Alkoholgruppen in den Anhydroglucoseeinheiten zu Carboxygruppen. Die theoretische Säurezahl (SZ) bei 100%iger Umsetzung entspricht dem Zahlenwert von 319. Wie den Zahlenangaben zur Säurezahl zu entnehmen ist, in den Beispielen 1 bis 3 mit abnehmenden Werten des jeweiligen Umsetzungsgrades in der Oxidationsreaktion gearbeitet worden.

Beispiel 1

200 g Kartoffelstärke mit einem Feuchtigkeitsgehalt von ca. 8 Gew.-% wurden in einem Exsikkator über rauchender Salpetersäure bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) 168 Stunden einer NO₂-Atmosphäre ausgesetzt.

Die oxidierte Stärke wurde anschließend mit Wasser gewaschen, mit Aceton entwässert und im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet.

Erhalten wurden 158 g eines weißen, pulverförmigen Produktes mit einer SZ von 317 und einem mittleren Molekulargewicht (bestimmt in der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mittels GPC; Vergleichsstandard: Polyethylenglykole) von ca. 2 500.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurden 100 g feuchte Kartoffelstärke 48 Stunden einer NO₂-Atmosphäre ausgesetzt. Nach Aufarbeitung wurden 77 g oxidierte Stärke mit einer SZ von 210 erhalten.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurden 100 g feuchte Kartoffelstärke 24 Stunden lang einer NO₂-Atmosphäre ausgesetzt. Nach Aufarbeitung wurden 81 g oxidierte Stärke mit einer SZ von 95 erhalten.

Beispiel 4

In einer Reihe von Vergleichsversuchen wurde das Sekundär-Waschergebnis - bestimmt als Gew.-% Gesamtinkrustation und Gew.-% Asche - ermittelt, wobei die nachfolgenden 3 Waschmittelrezepturen miteinander verglichen wurden:

- 1) Basisrezeptur eines Universal-Textilwaschmittels, das Zeolith NaA als Builder-Komponente, jedoch keinen zusätzlichen Co-Builder-Anteil enthält.
- 2) Basisrezeptur des Universal-Textilwaschmittels gemäß (1.), jedoch unter Zusatz praxisüblicher Mengen an einem Co-Builder-System aus synthetischem Polycarboxylat (Handelsprodukt "Sokalan CP5" (3,8 Gew.-%), HEDP (0,4 Gew.-%) und Soda (12,5 Gew.-%) - Gew.-% jeweils auf Textilwaschmittelgesamt Rezeptur bezogen.
- 3) Universal-Textilwaschmittel gemäß Basisrezeptur zu (1.) + 5,0 Gew.-% des oligomeren Oxidationsproduktes aus Beispiel 1.

Zur Bestimmung der Asche und der Inkrustation wurden als Gewebe Bleichnessel sowie Kontrollgewebe der Wäschereiforschungsanstalt Krefeld eingesetzt, wobei unter den nachfolgenden Bedingungen die Waschversuche durchgeführt wurden:

Temperatur, Flotte: 90°C, 120 ml

Waschmittel-Dosierung: 7,8 g/l

Wasserhärte: 30°dH

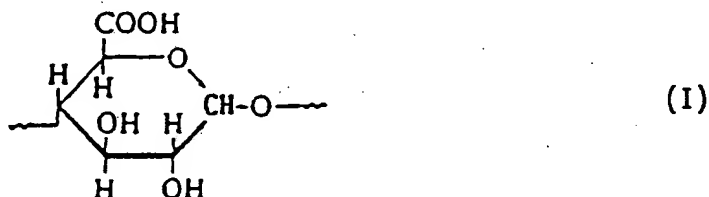
Beladung: Flottenverhältnis 1:12

Die an den frischen, nicht gewaschenen Testgeweben bestimmten Ausgangswerte für Asche bzw. Gesamtinkrustation betrugen bei Bleichnessel 0,22

...

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Tensidhaltige Wasch- und/oder Reinigungsmittel, insbesondere Textilwaschmittel, enthaltend feinpartikuläre, unter Einsatzbedingungen unlösliche Builder-Komponenten zusammen mit einer untergeordneten Menge wenigstens anteilsweise löslicher Co-Builder, gewünschtenfalls zusammen mit Bleichmitteln, sowie weiteren üblichen Bestandteilen von Wasch- und Reinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Co-Builder Oxidationsprodukte von Polyglucosanen, die im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I,



bestehen und mittlere Molekulargewichte unterhalb etwa 15 000 aufweisen, und/oder deren lösliche Salze enthalten.

2. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Co-Builder die oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I zu wenigstens 25 Mol-%, vorzugsweise zu wenigstens 35 Mol-% bis 40 Mol-% im Molekül enthalten, wobei weiterhin bevorzugt keine wesentlichen Mengen anderer Oxidations-Folgeprodukte im Co-Builder vorliegen.
3. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Carboxylgruppen des Co-Builders wenigstens anteilsweise, bevorzugt wenigstens überwiegend als Alkalisalze, insbesondere in Form ihrer Natriumsalze vorliegen.
4. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Co-Builder selektiv oxidierte Polyglucosane auf Cellulose- und/oder Stärkebasis vorliegen, die bei einem Gehalt an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I bis zu etwa 95 Mol-%, bevorzugt im Bereich von etwa 40 Mol-% bis 80 Mol-%, mitt-

lere Molekulargewichte im Bereich von etwa 1 000 bis 10 000 und vorzugsweise von etwa 1 500 bis 5 000 aufweisen.

5. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Co-Builder auf Stärkebasis enthalten, die durch selektive Oxidation und vorzugsweise gleichzeitigen hydrolytischen Molekulargewichts-Abbau aus begrenzte Mengen Feuchtigkeit enthaltender Trockenstärke, insbesondere unter Verwendung von NO_2 als Oxidationsmittel, hergestellt worden sind.
6. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als wenigstens überwiegender Bestandteil des Co-Builders selektiv oxidierte Stärkederivate mit mittleren Molekulargewichten im Bereich von etwa 1 500 bis 3 000 vorliegen, die bevorzugt durch Oxidation und hydrolytische Spaltung von feuchtigkeitshaltiger feinteiliger nativer Stärke als Wirbelschicht in einer $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -haltigen Gasphase hergestellt worden sind.
7. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens weitgehend frei sind von wasserlöslichen organischen Komplexbildnern aus der Gruppe der synthetischen polymeren Carboxylate, der substituierten Phosphonate und/oder Salzen der Nitrilotriessigsäure und insbesondere auch phosphatfrei sind.
8. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als feinteiligen, unter Einsatzbedingungen unlöslichen Hauptbuilder entsprechende mineralische, zur Calciumbindung befähigte Komponenten wie Zeolithverbindungen, insbesondere Zeolith-NaA, kristalline Schichtsilikate und/oder Hydrotalcite enthalten.
9. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Co-Builder auf Basis der selektiv oxidierten Polyglucosane in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 2 Gew.-% bis 7 Gew.-%, bezogen jeweils auf Gesamtgewicht des Mittels, enthalten.

10. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie Zeolith-NaA als Hauptbuilder und den Co-Builders gemäß der Erfindung in Mengenverhältnissen des Hauptbuilders/Co-Builders von mindestens 3:1, insbesondere mindestens 4:1 enthalten.
11. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht im Bereich von 700 g/l bis 1200 g/l, insbesondere von 800 g/l bis 1000 g/l aufweist und
15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Aniontensid,
1 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionisches Tensid,
15 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith NaA,
2 Gew.-% bis 15 Gew.-% erfindungsgemäßen Cobuilder,
10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Bleichmittel,
2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Bleichaktivator,
bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat,
bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise 3 Gew.-% bis 12 Gew.-% Alkalicarbonat,
bis zu 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% Alkalisulfat,
0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% mindestens einer Substanz aus der Gruppe der Schauminhibitoren, Enzyme, Vergrauungsinhibitoren, optischen Aufheller, Farbstoffe, Stellmittel, Füllmittel, und
1 bis 20 Gew.-% Wasser enthält.
12. Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Fein- und Buntwaschmittel, nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht im Bereich von 700 g/l bis 1200 g/l, insbesondere von 800 g/l bis 1000 g/l aufweist und
5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 6 Gew.-% bis 13 Gew.-% anionisches Tensid, insbesondere aus der Gruppe der Fettalkoholsulfate,
10 Gew.-% bis 22 Gew.-%, insbesondere 12 Gew.-% bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid, insbesondere aus der Gruppe der Alkylpolyethylenglykolether,
20 Gew.-% bis 45 Gew.-%, insbesondere 25 Gew.-% bis 30 Gew.-% Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith NaA,
5 Gew.-% bis 20 Gew.-% erfindungsgemäßen Cobuilder,

2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 8 Gew.-% Alkalicarbonat,
bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat,
bis zu 4 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% Alkalisulfat,
0,1 bis 2,5 Gew.-% Schauminhibitor,
0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Farbübertragungsinhibitor, insbesondere Polyvinylpyrrolidon,
0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Textilweichmacher, Vergrauungsinhibitoren, Farbstoffe und Duftstoffe, und
5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Wasser enthält.

13. Verwendung der Co-BUILDER auf Basis der selektiv oxidierten Polyglucosane zur Verringerung der Inkrustationsbildung bei der Textilwäsche mit phosphatfreien Textilwaschmitteln auf Basis feinteiliger unlöslicher, insbesondere mineralischer BUILDER-Komponenten, bevorzugt Zeolith NaA.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP92/02368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ C11D3/22; C11D3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ C11D ; C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 659 979 (ROQUETTE FRERES) 27 September 1991	13
A	see page 4; tables I,II	1,8
A	EP,A,0 425 369 (ROQUETTE FRERES) 2 May 1991 cited in the application see page 3; tables 1-3	1,8
A	FR,A,872 917 (BRISSEON DE LAROCHE) 23 June 1942 see examples	1-4
A	US,A,3 790 561 (D. MACDONALD) 5 February 1974 cited in the application see column 2 see column 4	1,5,6
-/-		

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 February 1993 (19.02.93)

Date of mailing of the international search report

22 March 1993 (22.03.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP92/02368

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	<p>EP,A,0 455 522 (ROQUETTE FRERES) 6 November 1991 see page 4; examples see page 13</p>	13

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9202368
SA 65410

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

19/02/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2659979	27-09-91	EP-A- 0455522	06-11-91
EP-A-0425369	02-05-91	FR-A- 2653442	26-04-91
		CA-A- 2028284	24-04-91
		JP-A- 3210396	13-09-91
FR-A-872917		None	
US-A-3790561	05-02-74	CA-A- 973546	26-08-75
		US-A- 3740339	19-06-73
EP-A-0455522	06-11-91	FR-A- 2659979	27-09-91

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGS-GEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C11D3/22; C11D3/12		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C11D ; C08B	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	FR,A,2 659 979 (ROQUETTE FRÈRES) 27. September 1991	13
A	siehe Seite 4; Tabellen I,II ---	1,8
A	EP,A,0 425 369 (ROQUETTE FRÈRES) 2. Mai 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3; Tabellen 1-3 ---	1,8
A	FR,A,872 917 (BRISSEON DE LAROCHE) 23. Juni 1942 siehe Beispiele ---	1-4
A	US,A,3 790 561 (D. MACDONALD) 5. Februar 1974 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2 siehe Spalte 4 ---	1,5,6
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
19.FEBRUAR 1993		22.03.93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		PFANNENSTEIN H.

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9202368
SA 65410

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 19/02/93.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19/02/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2659979	27-09-91	EP-A- 0455522	06-11-91
EP-A-0425369	02-05-91	FR-A- 2653442	26-04-91
		CA-A- 2028284	24-04-91
		JP-A- 3210396	13-09-91
FR-A-872917		Keine	
US-A-3790561	05-02-74	CA-A- 973546	26-08-75
		US-A- 3740339	19-06-73
EP-A-0455522	06-11-91	FR-A- 2659979	27-09-91

EPO FORM P003

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP,A,O 455 522 (ROQUETTE FRÈRES) 6. November 1991 siehe Seite 4; Beispiele siehe Seite 13 -----	13